Über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Spaltungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Heinrich Jakubowicz
aus Lodz (Polen)

1922 :: Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 27. Oktober 1921.

Prof. Dr. H. Mohrmann
Dekan.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,
Bd. 121, Heft 2, 1922.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 180

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0197

Die Untersuchungen von Willy Wege[1]) und von A. L. Bernoulli und W. Wege[2]) über reaktionskinetische Studien an der Malonsäure und deren Substitutionsprodukte veranlaßten mich, einer Anregung von Professor A. L. Bernoulli folgend, diese Untersuchungen fortzusetzen, um so zu einem zusammenhängenderem Bilde zu gelangen.

In den früheren Arbeiten ist die Reaktionsgeschwindigkeit der CO_2-Abspaltung aus reiner Malonsäure in wäßriger Lösung bei mehreren Temperaturen gemessen worden. Außerdem wurden nur bei je einer Temperatur (meist 100°) mehrere Messungen mit verschiedenen mono- und disubstituierten Malonsäuren ausgeführt, und der Einfluß der Substituenten auf den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit messend verfolgt. Sonst führte C. N. Hinshelwood[3]) verschiedene Messungen der Spaltungsgeschwindigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit aus, einerseits an geschmolzener reiner Malonsäure, andererseits an verdünnten Lösungen dieser Säure.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Spaltungsgeschwindigkeit einiger substituierter Malonsäuren bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, ferner sollte der Einfluß neuer Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden.

I. Spaltungsgeschwindigkeit der reinen Melonsäure in wäßriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Die folgenden Versuche wurden mit einer 0,2 n. wäßrigen Lösung reinster Malonsäure, im Thermostaten, der mit Gasregulator und Rührer versehen war, vorgenommen.

[1]) Berliner Dissertation 1919.
[2]) *Helvetica chimica Acta* **2** (1919), 511.
[3]) *Journal of the chemical Society* **117** (1920), 156.

Tabelle 1.

0,2 n. Malonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 1.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 99{,}5^0$
4	4,84	13,60	0,0762
6	6,74	11,70	0,0758
8	8,34	10,10	0,0752
		Mittel:	$k = 0{,}0757$
Versuch 2.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 95{,}2^0$
4	3,24	15,20	0,0483
6	4,58	13,86	0,0475
8	5,70	12,74	0,0462
		Mittel:	$k = 0{,}0473$
Versuch 3.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 91{,}6^0$
4	1,99	16,45	0,0286
6	2,88	15,56	0,0289
8	3,89	14,55	0,0296
		Mittel	$k = 0{,}0288$
Versuch 4.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 87{,}5^0$
4	1,19	17,25	0,0167
6	1,72	16,72	0,0163
8	2,23	16,21	0,0161
		Mittel:	$k = 0{,}0164$
Versuch 5.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 78{,}0^0$
4	0,32	18,12	0,00445
6	0,48	17,96	0,00440
8	0,62	17,82	0,00436
		Mittel:	$k = 0{,}00440$

Berücksichtigt man die von Bernoulli und Wege[1]) schon früher aufgefundenen Werte, die mit den oben angegebenen in guter Übereinstimmung stehen, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskurve der Malonsäure folgenden Verlauf an.

Tabelle 2.

0,2 n. Malonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 6.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 68{,}5^0$
4	0,07	18,37	0,00095
6	0,10	18,34	0,00091
8	0,13	18,31	0,00088
		Mittel:	$k = 0{,}00091$
Versuch 7.		$a = 18{,}44$ cm³	$\vartheta = 66^0$
4	0,02	18,42	0,00027

[1]) l. c. 517.

Um den Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskurve auch nach unten genauer kennen zu lernen, sind die beiden vorstehenden Versuchsreihen 6 und 7 angestellt worden.

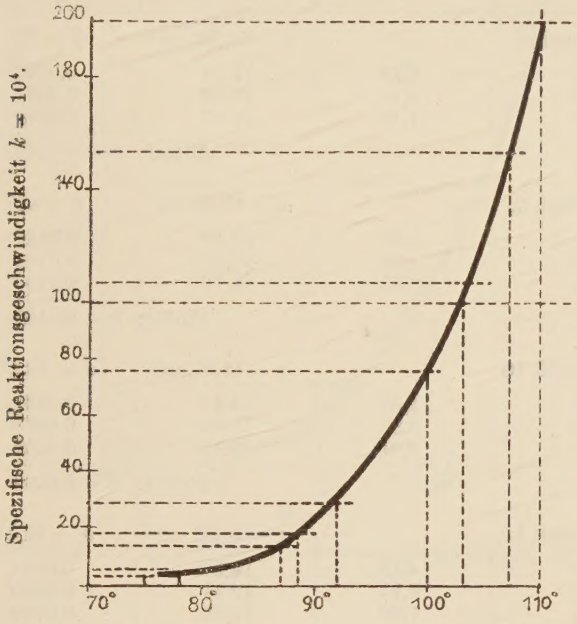

Fig. 1.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Malonsäure von 75° bis 110°.

Die weiteren Titrationen nach 6 und 8 Stunden ergaben gar keine deutlichen Differenzen mehr, so daß nun die frühere Extrapolation nach Bernoulli und Wege durch das Experiment bestätigt worden ist. Somit liegt die untere Temperaturgrenze der CO_2-Abspaltung aus Malonsäure in wäßriger Lösung wie erwartet bei 66°.

II. Spaltungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren bei verschiedenen Temperaturen.

Die weiteren Versuche sollten zeigen, welchen Einfluß verschiedene Substituenten auf den Verlauf der Temperaturkurve der Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben imstande sind.

Tabelle 3.

0,2 n. Diallylmalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 8.		$a = 18{,}22$ cm³	$\vartheta = 78^0$
4	0,48	17,74	0,0066
6	0,76	17,46	0,0071
8	1,10	17,12	0,0078
		Mittel:	$k = 0{,}0072$
Versuch 9.		$a = 18{,}22$ cm³	$\vartheta = 89^0$
4	1,03	17,19	0,0145
6	1,69	16,53	0,0162
8	2,45	15,77	0,0180
		Mittel:	$k = 0{,}0162$
Versuch 10		$a = 18{,}22$ cm³	$\vartheta = 92{,}3^0$
4	1,81	16,41	0,0261
6	2,88	15,34	0,0285
8	3,91	14,31	0,0302
		Mittel:	$k = 0{,}0283$
Versuch 11.		$a = 18{,}22$ cm³	$\vartheta = 98{,}8^0$
4	4,18	14,04	0,0651
6	6,11	12,11	0,0680
8	7,90	10,32	0,0780
		Mittel:	$k = 0{,}0677$
Versuch 12.		$a = 18{,}22$ cm³	$\vartheta = 105^0$
4	6,16	12,06	0,1031
6	8,61	9,61	0,1065
8	10,70	7,52	0,1105
		Mittel:	$k = 0{,}1067$
Versuch 13.		$a = 18{,}22$ cm³	$\vartheta = 110^0$
4	8,62	9,60	0,1602
6	12,54	9,68	0,1941
8	14,94	3,28	0,2143
		Mittel:	$k = 0{,}1892$

Betrachten wir nun den Verlauf der Temperaturkurven der beiden untersuchten Malonsäuren, so erkennen wir einen deutlichen Parallelismus. Wie ist nun der letztere zu deuten? Die Versuche wurden mit einer monosubstituierten Malonsäure fortgesetzt, weil möglicherweise der Charakter der Substituenten für den Verlauf der Temperaturkurve von Bedeutung sein könnte.

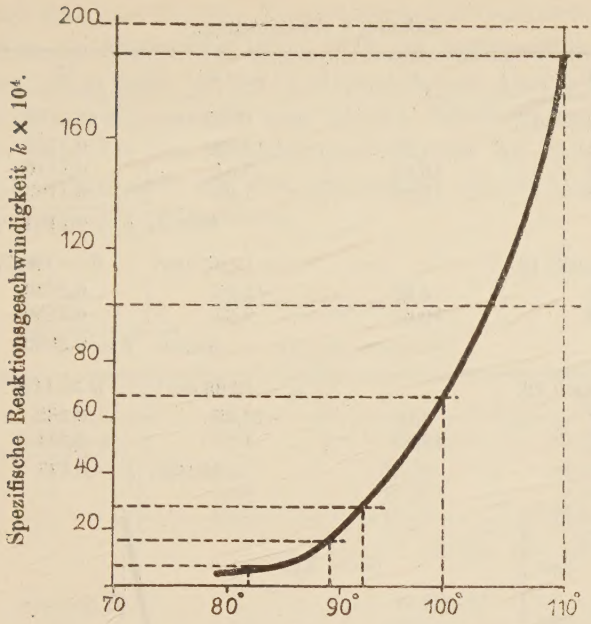

Fig. 2.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Diallylmalonsäure von 78—110°.

Tabelle 4.

0,2 n. Benzylmalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 14.		$a = 19{,}85$ cm³	$\vartheta = 76°$
4	1,31	18,54	0,0170
6	1,60	18,25	0,0140
8	1,82	18,03	0,0120
			Mittel: $k = 0{,}0143$
Versuch 15.		$a = 19{,}85$ cm³	$\vartheta = 85{,}5°$
4	3,54	16,31	0,0491
6	5,01	14,84	0,0485
8	6,34	13,51	0,0481
			Mittel: $k = 0{,}0486$
Versuch 16.		$a = 19{,}85$ cm³	$\vartheta = 89{,}5°$
4	5,85	14,00	0,0841
6	7,82	12,03	0,0835
8	9,58	10,27	0,0823
			Mittel: $k = 0{,}0833$

Tabelle 4 (Fortsetzung).

t	x	$a - x$	k
Versuch 17.		$a = 19{,}85$ cm³	$\vartheta = 95°$
4	7,33	12,52	0,1151
6	10,01	9,84	0,1170
8	12,02	7,83	0,1162
			Mittel: $k = 0{,}1161$
Versuch 18.		$a = 19{,}85$ cm³	$\vartheta = 106{,}3°$
1	4,60	15,25	0,2630
3	10,62	9,23	0,2550
			Mittel: $k = 0{,}2590$
Versuch 19.		$a = 19{,}85$ cm³	$\vartheta = 110°$
1	7,60	12,25	0,482
3	15,02	4,83	0,471
			Mittel: $k = 0{,}477$

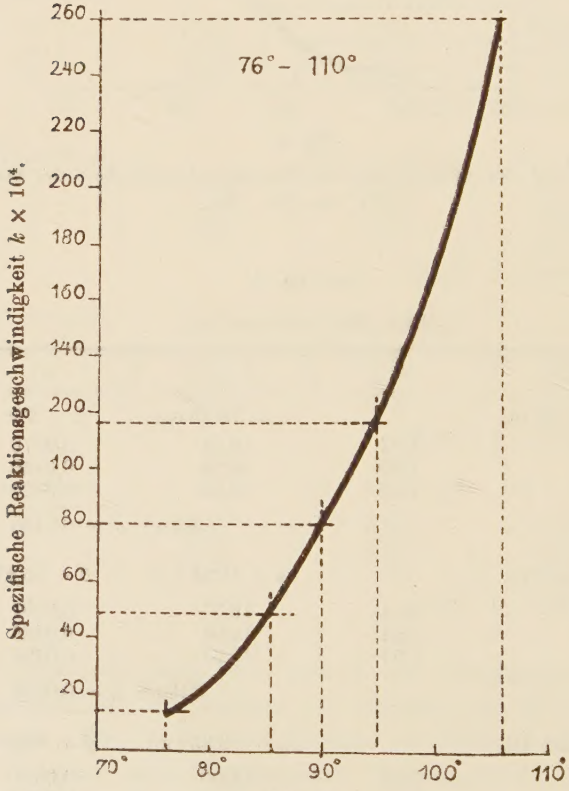

Fig. 3.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Benzylmalonsäure von 76—110°.

Vergleicht man nun den Verlauf dieser Temperaturkurve mit den vorherigen, so beobachtet man, daß sie voneinander verschieden sind. Im ersten Falle, bei der Diallylmalonsäure, sind beide H-Atome der Methylengruppe durch zwei gleiche Substituenten ersetzt, im zweiten Falle, bei der Benzylmalonsäure, nur ein H-Atom, so daß hier am Kohlenstoff der Methylengruppe ein H-Atom und eine Benzylgruppe $\langle\bigcirc\rangle CH_2$ haften.

Tabelle 5.

0,2 n. Äthylmalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 20.		$a = 18{,}80$ cm³	$\vartheta = 80^0$
4	0,35	18,45	0,0047
6	0,49	18,31	0,0044
8	0,61	18,19	0,0041
		Mittel:	$k = 0{,}0044$
Versuch 21.		$a = 18{,}80$ cm³	$\vartheta = 86^0$
4	0,88	17,92	0,0120
6	1,26	17,54	0,0115
8	1,58	17,22	0,0110
		Mittel:	$k = 0{,}0115$
Versuch 22.		$a = 18{,}80$ cm³	$\vartheta = 95{,}0^0$
4	2,38	16,42	0,0340
6	3,42	15,38	0,0335
8	4,41	14,39	0,0334
		Mittel:	$k = 0{,}0336$
Versuch 23.		$a = 18{,}80$ cm³	$\vartheta = 102{,}0^0$
4	4,24	14,56	0,0639
6	5,95	12,85	0,0635
8	7,44	11,36	0,0630
		Mittel:	$k = 0{,}0635$
Versuch 24.		$a = 18{,}80$ cm³	$\vartheta = 105{,}0^0$
4	4,91	13,89	0,0757
6	6,85	11,95	0,0755
8	8,48	10,32	0,0750
		Mittel:	$k = 0{,}0754$
Versuch 25.		$a = 18{,}80$ cm³	$\vartheta = 110^0$
4	7,00	11,80	0,1166
6	9,32	9,48	0,1170
8	11,32	7,48	0,1150
		Mittel:	$k = 0{,}1162$

Die für die obigen Versuche verwendete Äthylmalonsäure wurde durch Verseifung des Monoäthylmalonsäurediäthylesters gewonnen.

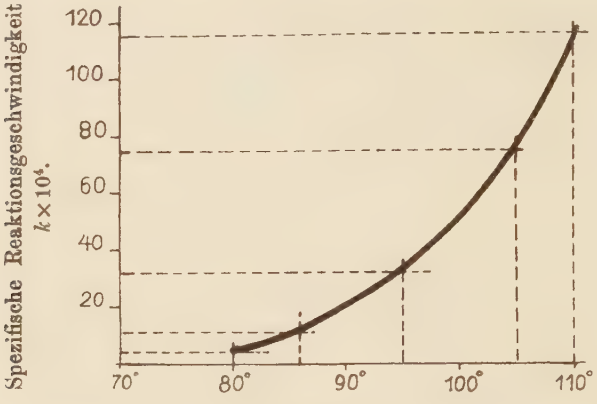

Fig. 4.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylmalonsäure von 80—110°.

Das reichlich abgeschiedene Kaliumsalz wurde vorsichtig mit konz. HCl zersetzt. Schon nach kurzer Zeit fingen sich Kristalle an zu zeigen, die später scharf abgesaugt, schon nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther den richtigen Schmelzpunkt von 111° zeigten.

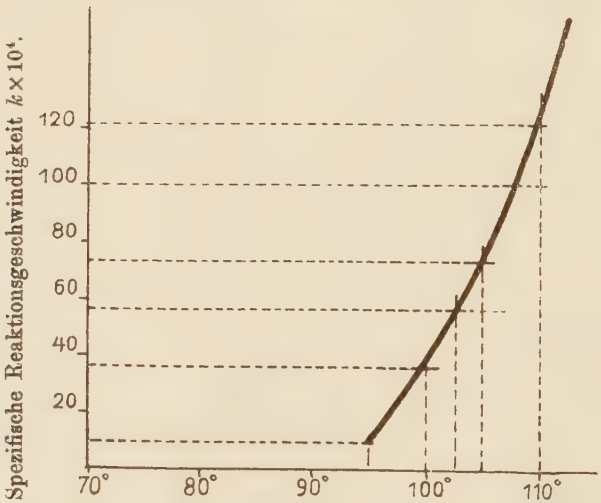

Fig. 5.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Diäthylmalonsäure von 95—110°.

Vergleicht man die Temperaturkurven der Reaktionsgeschwindigkeit für Benzyl- und Äthylmalonsäure, so erkennt man sofort, daß jede derselben einen eigenen charakteristischen Verlauf aufweist.

Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die Versuche mit Diäthylmalonsäure, die nach einer Vorschrift von CONRAD [1]) hergestellt, fortgesetzt.

Tabelle 6.

0,2 n. Diäthylmalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 26.		$a = 18{,}90$ cm³	$\vartheta = 95^0$
4	0,68	18,22	0,0091
6	0,97	17,93	0,0088
8	1,38	17,52	0,0095
		Mittel:	$k = 0{,}0091$
Versuch 27.		$a = 18{,}90$ cm³	$\vartheta = 99{,}7^0$
4	2,47	16,43	0,0350
6	3,63	15,27	0,0355
8	4,74	14,16	0,0361
		Mittel:	$k = 0{,}0355$
Versuch 28.		$a = 18{,}90$ cm³	$\vartheta = 102^0$
4	3,75	15,15	0,0552
6	5,38	13,52	0,0558
8	6,84	12,06	0,0561
		Mittel:	$k = 0{,}0555$
Versuch 29.		$a = 18{,}90$ cm³	$\vartheta = 105^0$
4	4,74	14,16	0,0722
6	6,71	12,19	0,0731
8	8,42	10,48	0,0737
		Mittel:	$k = 0{,}0730$
Versuch 30.		$a = 18{,}90$ cm³	$\vartheta = 110^0$
4	7,30	11,60	0,1220
6	9,87	9,03	0,1231
8	11,65	7,25	0,1224
		Mittel:	$k = 0{,}1225$

Die Versuche wurden bei 87,5° begonnen, sie ergaben aber bei dieser Temperatur keine meßbare Zerfallsgeschwindigkeit. Trotzdem läßt sich ein auffallender Parallelismus der Temperaturkurven von Malonsäure, Diallyl- und Diäthylmalonsäure nicht verkennen (Fig. 6). Wie wäre nun derselbe zu deuten? Stellt man sich die Struktur der oben genannten Körper vor, so beobachtet man, daß der Kohlenstoff der Methylengruppe bei der Malonsäure 2H-Atome, bei der Diäthyl-

[1]) *A.* **204**, 138.

malonsäure $2C_2H_5$-Radikale, bei der Diallylmalonsäure $2C_3H_5$-Radikale besitzt. Da sonst die Struktur für alle drei Säuren die gleiche ist, so wäre die Ursache des parallelen Verlaufes der drei Temperaturkurven in obiger Tatsache zu ersehen, und es ließe sich vermuten, daß die Temperaturkurven aller derjenigen substituieretn Malonsäuren, die an der Methylengruppe zwei gleiche Substituenten besitzen, im Temperaturbereich von ca. 90—110° einen annähernd parallelen Verlauf aufweisen.

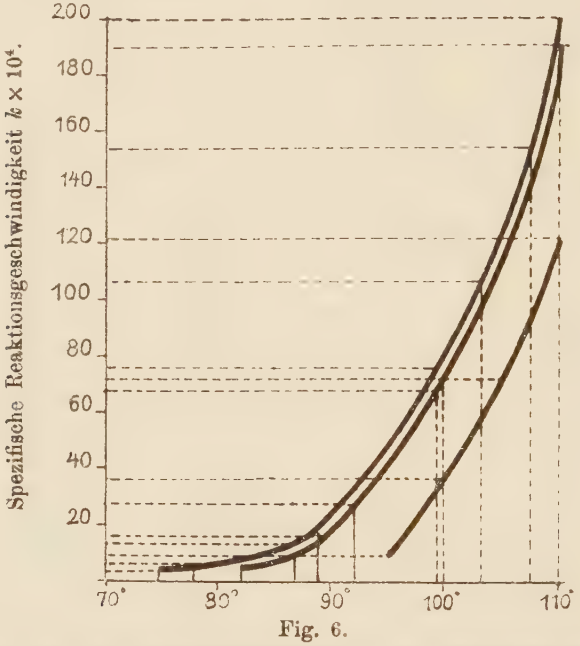

Fig. 6.

Malonsäure 75—110°; Diallymalonsäure 78—110°; Diäthylmalonsäure 95—110°.

Interessant ist ferner der Umstand, daß, während die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k der Diäthylmalonsäure bis zur Siedetemperatur (unter gewöhnlichem Druck) deutlich unter derjenigen der Monoäthylmalonsäure liegt, sie diese bei 105° erreicht, und bei 110° sogar übersteigt.

Die Phenylmalonsäure gehört, wie übrigens zu erwarten, zu den reaktionsfähigsten aller bis jetzt gemessenen Säuren, dies wurde schon früher zahlenmäßig durch die Versuche von Bernoulli und Wege[1]) festgestellt. Der Zerfall in Phenylessigsäure und CO_2 beginnt schon unter 40°. Die Phenylmalonsäure nimmt eine ganz be-

[1]) l. c., S. 521.

sondere Stellung ein. Der Verlauf ihrer Temperaturkurve ist viel steiler, der Temperaturkoeffizient somit viel höher, als aller anderen von uns gemessenen Malonsäuren; die drei gefundenen Punkte scheinen in einer Geraden zu liegen (Fig. 7). Außerdem zeigt die Phenylmalonsäure noch eine besondere Eigentümlichkeit — während alle übrigen hier untersuchten Malonsäuren bei der Erhöhung der Temperatur um 10° eine 2—3mal größere Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, so scheint dies bei der Phenylmalonsäure nicht der Fall zu sein.

Tabelle 7.

0,2 n. Phenylmalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 31.		$a = 18{,}45$ cm³	$\vartheta = 40°$
4	0,27	18,18	0,0036
6	0,43	18,02	0,0039
8	0,60	17,85	0,0041
			Mittel: $k = 0{,}0039$
Versuch 32.		$a = 18{,}45$ cm³	$\vartheta = 52°$
4	3,04	15,41	0,0450
6	4,46	13,99	0,0461
8	5,74	12,71	0,0466
			Mittel: $k = 0{,}0459$
Versuch 33.		$a = 18{,}45$ c³	$\vartheta = 76°$
4	7,63	10,82	0,1334
6	10,19	8,26	0,1340
8	12,04	6,41	0,1321
			Mittel: $k = 0{,}1332$

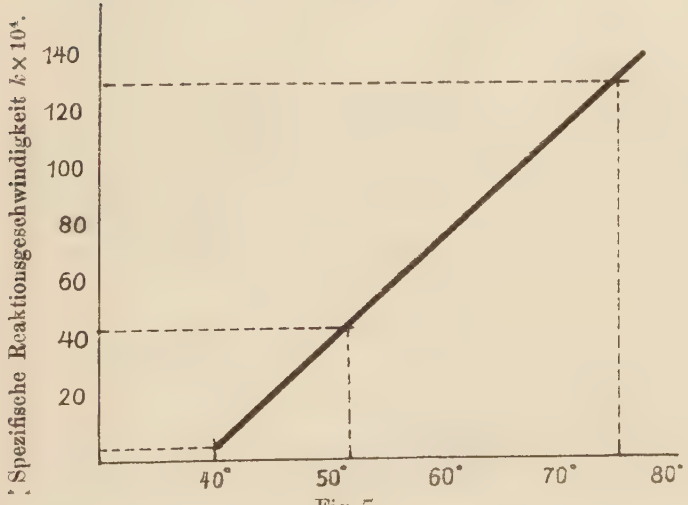

Fig. 7.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Phenylmalonsäure von 40—76°.

Die Phenylmalonsäure ist wie die frühere Arbeit von Bernoulli und Wege[1]) schon berichtet, sehr empfindlich gegen Erhitzen; um das letztere ganz zu vermeiden, ist der Ester mit der erforderlichen Menge Kalilauge auf der Schüttelmaschine verseift worden. Mit dieser Einrichtung hat man es in der Hand, ein schön kristallisiertes Produkt und eine gute Ausbeute zu bekommen.

III. Malonsäuren mit Hydroxyl oder Halogen, als Substituenten.

Es muß hier vorausbemerkt werden, daß wegen des außerordentlich schwer zu beschaffenden Materiales die folgenden Versuche nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen können, wie die im vorhergehenden Abschnitt über C-haltige Substituenten.

Tabelle 8.

0,2 n. Oxymalonsäure (Tartronsäure).

t	x	$a - x$	k
Versuch 34.		$a = 17{,}80$ cm³	$\vartheta = 99{,}5^0$
4	4,85	12,95	0,0796
6	6,81	10,99	0,0803
8	8,49	9,31	0,0801
			Mittel: 0,0800
Versuch 35.		$a = 17{,}80$ cm³	$\vartheta = 99{,}6^0$
4	5,13	12,67	0,0850
6	7,00	10,80	0,0832
8	8,72	9,08	0,0841
			Mittel: 0,0841

Als Mittelwert beider Versuchsreihen ergibt sich $k = 0{,}0820$.

Vergleicht man obige Werte mit denjenigen der Malonsäure, so findet man einen Unterschied, der deutlich genug ist, um den negativen Charakter der Hydroxylgruppe sofort zu erkennen, ganz besonders aber, wenn man noch die indifferenten Alkylgruppen und deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zum Vergleich heranzieht.

Tabelle 9.

Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k bei 100°.

	k
Oxymalonsäure	= 0,0820
Malonsäure	= 0,0755
Methylmalonsäure	= 0,0598
Äthylmalonsäure	= 0,0508[2])

[1]) l. c. S. 521.
[2]) l. c. S. 520.

Der Eintritt einer Oxygruppe erhöht gemäß ihrem schwach negativen Charakter nicht wesentlich, aber dennoch sehr deutlich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Das für die obigen Versuche verwendete Präparat wurde nach einer Vorschrift von Conrad und Bischoff[1]) hergestellt. Die Ausbeute an Tartronsäure läßt sich erhöhen, wenn man das Trocknen auf dem Wasserbade unterläßt.

Tabelle 10.

0,2 n. Monochlormalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 36.		$a = 18{,}20$ cm³	$\vartheta = 90^0$
4	8,33	9,87	0,1530
Versuch 37.		$a = 18{,}20$ cm³	$\vartheta = 99{,}7^0$
4	9,51	8,66	0,1855

Gemäß den Erwartungen hat tatsächlich die Einführung eines Cl-Atoms die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht, was mit dem stark negativen Charakter des Halogens im Einklang steht. Das Chlor nimmt in der Reihe der untersuchten Substituenten eine Stellung zwischen den ungesättigten (aliphatischen) (Allyl) und den ungesättigten aromatischen (Benzyl) Gruppen ein, wie Tabelle 11 ergibt.

Tabelle 11.

Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k bei 100°.

	k
Malonsäure	= 0,0755
Allylmalonsäure	= 0,1321
Chlormalonsäure	= 0,1855
Benzylmalonsäure	= 0,1970

Die Halogenmalonsäuren wurden nach einer Vorschrift von M. Conrad und H. Reinbach[2]) hergestellt.

Tabelle 12.

0,2 n. Dichlormalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 38.		$a = 18{,}70$ cm³	$\vartheta = 90^0$
4	3,40	15,30	0,0502
Versuch 39.		$a = 18{,}70$ cm³	$\vartheta = 99{,}6^0$
4	3,90	14,80	0,0585

[1]) *A.* **209**, 220.

[2]) *B.* **35**, II (1902), 1918.

Die Einführung eines zweiten gleichwertigen Substituenten setzt wie in den früher schon beobachteten Fällen[1]) die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab; wirkt also bei negativen Substituenten entgegengesetzt dem ersten gleichen Substituenten. Bemerkenswert ist aber der Umstand, daß, während bei den Alkylsubstituenten die Reaktionsgeschwindigkeit nur etwa um die Hälfte sinkt, sie bei den Cl-Substituenten nur etwa ein Drittel auszumachen scheint. Auch hier, in diesen scheinbar paradoxen Fällen bestätigt sich die von Bernoulli und Wege aufgestellte Grundregel, daß mit steigender Symmetrie die Zerfallsgeschwindigkeit sinkt — der Körper also stabiler wird.

Tabelle 13.

0,2 n. Dibrommalonsäure.

t	x	$a - x$	k
Versuch 40.		$a = 19{,}30\,cm^3$	$\vartheta = 99{,}5^0$
4	1,66	17,64	0,0224

Um ein möglichst klares Bild über die Rolle der Halogene zu gewinnen, wurden noch mehrere Versuche mit Monobrommalonsäure gemacht. Sie führten nicht zum gewünschten Resultat, da die Monobrommalonsäure bei 100° bereits Bromwasserstoff abspaltet. Von den beiden Bromderivaten ist somit die Dibrommalonsäure als die stabilere Verbindung anzusehen. Dies war zu erwarten, weil sie symmetrischer ist als das Monoderivat. Vergleichen wir endlich die k-Werte der beiden disubstituierten Halogenmalonsäuren, so fällt uns sofort auf, daß die Einführung der Cl-Atome an Stelle der Bromatome die Reaktionsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur mehr als um den doppelten Betrag erhöht.

Zusammenfassung.[2])

1. Der durch graphische Extrapolation von Bernoulli und Wege gefundene Temperaturpunkt der unteren Grenze des meßbaren Zerfalls für Malonsäure liegt, wie meine Versuche bestätigen, bei 66°.

2. Bei Erhöhung der Temperatur um 10° steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei den untersuchten Malonsäuren um das Doppelte bis Dreifache.

[1]) F. Bürki, *Helv.* **1** (1918), 231; Bernoulli u. Wege, l. c. S. 532.

[2]) Betreffs weiterer Folgerungen aus meinen Messungen vergleiche die Arbeit: Aug. L. Bernoulli und Heinrich Jakubowicz, Zufallsgeschwindigkeit mono- und disubstituierter Malonsäuren. *Helv. chim. Acta* **4** (1921), 1018.

3. Die Temperaturkurven der Diäthyl- und Diallylmalonsäure weisen mit derjenigen der Malonsäure einen bemerkenswert parallelen Verlauf auf.

4. Die Einführung eines Hydroxyls steigert im geringen Maße die Reaktionsgeschwindigkeit.

5. Cl erhöht die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit stark und nimmt als Substituent eine Mittelstellung ein zwischen Allyl und Benzyl.

6. Der Eintritt eines zweiten Cl-Atoms setzt die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa ein Drittel herab.

7. Von den beiden untersuchten disubstituierten Halogenenmalonsäuren ist die Dichlormalonsäure die reaktionsfähigere, d. h. sie zerfällt schneller als die Dibrommalonsäure.

8. Monobrommalonsäure spaltet in wäßriger 0,2 n.-Lösung beim Erwärmen HBr ab.

9. Die nach steigenden k-Werten angeordneten monosubstituierten Malonsäuren ergeben für alle untersuchten Temperaturen dieselbe Reihenfolge der Wirkung der Substituenten, wie sie von Bernoulli und Wege bei 100° festgestellt worden ist.

Basel, *Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1921.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Jakubowicz, von Lodz (Polen) wurde am 25. Oktober 1896 in Lodz geboren, als Sohn von Schlama Jakubowicz, Kaufmann in Lodz und dessen Gattin Erna, geborene Kawa. Ich besuchte die Anfangsschulen, dann das klassische Gymnasium in Lodz. Zwei Jahre lang war ich in der oberen Realschule zu Basel, wo ich im September 1917 die Maturität bestand.

Seither widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel.

Im Frühjahr 1919 und im Wintersemester 1919/20 bestand ich die beiden Vorexamina. Das Sommersemester 1919 habe ich an der Universität Genf zugebracht. Im Wintersemester 1919/20 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli die Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich im Sommersemester 1921 abschloß. Ferner arbeitete ich zwei Semester im Laboratorium für Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln.

Ich besuchte während meiner Studienzeit die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fichter, Rupe, A. L. Bernoulli, Kreis, v. Bunge, A. Pictet, Ph. Guye, Kaufmann, Briner, Hagenbach, Veillon, Zickendraht, Senn und Bassalik.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus, insbesondere den Herren Professoren A. L. Bernoulli und H. Kreis für ihre sehr wertvollen Belehrungen und vielseitigen Anregungen bei der Ausführung meiner Arbeiten.